



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**  
**DE 195 41 339 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 B 31/18**  
C 01 B 3/50  
// C 07C 9/04,51/15

②1 Aktenzeichen: 195 41 339.3  
②2 Anmeldetag: 6. 11. 95  
④3 Offenlegungstag: 7. 5. 97

DE 195 41 339 A 1

⑦1 Anmelder:  
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:  
Fabian, Rainer, Dipl.-Ing., 82538 Geretsried, DE

⑤4 Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid

⑤7 Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, bei dem

- a) der Gasstrom abgekühlt und partiell kondensiert wird,
  - b) die bei der partiellen Kondensation anfallende erste Wasserstoff-reiche Fraktion abgezogen wird,
  - c) das bei der partiellen Kondensation anfallende Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Kondensat einer Wasserstoff-Strippkolonne zugeführt wird,
  - d) in dieser eine Auftrennung in eine zweite Wasserstoff-reiche und eine weitere Kohlenmonoxid-reiche Fraktion erfolgt, und
  - e) diese Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion bei tiefer Temperatur in eine hochreine Kohlenmonoxidfraktion und eine im wesentlichen Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion aufgetrennt wird.
- Hierbei

- f) wird die aus der Wasserstoff-Strippkolonne abgezogene Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion einer ersten Rektifizierkolonne zugeführt,
- g) erfolgt in dieser eine Auftrennung in eine Stickstoff-reiche und eine Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion,
- h) wird die Stickstoff-reiche Fraktion abgezogen,
- i) wird die Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion einer zweiten Rektifizierkolonne zugeführt, und
- k) erfolgt in dieser eine Auftrennung in die hochreine Kohlenmonoxid-Produktfraktion und eine im wesentlichen Methan enthaltende Fraktion.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 195 41 339 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, bei dem

- a) der Gasstrom abgekühlt und partiell kondensiert wird,
- b) die bei der partiellen Kondensation anfallende erste Wasserstoff-reiche Fraktion abgezogen wird,
- c) das bei der partiellen Kondensation anfallende Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Kondensat einer Wasserstoff-Strippkolonne zugeführt wird,
- d) in dieser eine Auftrennung in eine zweite Wasserstoff-reiche und eine weitere Kohlenmonoxid-reiche Fraktion erfolgt, und
- e) diese Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion bei tiefer Temperatur in eine hoch reine Kohlenmonoxidfraktion und eine im wesentlichen Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion aufgetrennt wird.

Aufgrund erhöhter Reinheitsanforderungen an die Zerlegungsprodukte, der immer größer werdenden Bedeutung der Betriebskosten einer Anlage, sowie der ständigen Verbesserung der zur Verfügung stehenden thermodynamischen Daten, vollzog sich bei der  $H_2/CO$ -Zerlegung in den letzten Jahren ein stetiger technischer Wandel.

Als Hauptlieferant für einen im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan, gegebenenfalls mit Stickstoff verunreinigten Gasstrom ist nach wie vor der Steam-Reformer zu nennen. Aber auch die Schwerölvergasung mit Sauerstoff — also eine partielle Oxidation — hat, eine billige Sauerstoff-Quelle vorausgesetzt, in den letzten Jahren an Bedeutung als  $H_2/CO$ -Lieferant gewonnen.

Der größte Teil des so erzeugten Kohlenmonoxids wird bei der Ameisen- und Essigsäureproduktion verwendet. Ein weiterer Abnehmer findet sich in der Polycarbonatchemie, die als Rohstoff Phosgen hoher Reinheit und dieser wiederum Kohlenmonoxid höchster Reinheit erfordert. Der Methangehalt des Kohlenmonoxids muß hierbei kleiner 10 Mol-ppm, der Wasserstoffgehalt kleiner 1000 Mol-ppm betragen. Der bei der  $CO$ -Reingewinnung erzeugte Wasserstoff dient, gegebenenfalls nach einer anschließenden Feinreinigung, zu den verschiedensten Hydrierzwecken.

Einen Überblick über die im Einsatz befindlichen Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid und als Nebenprodukt Wasserstoff geben die Artikel von R. Fabian in LINDE-Berichte aus Technik und Wissenschaft Nr. 55, 1984, Seite 38 bis 42 und Dr. R. Berninger in LINDE-Berichte aus Technik und Wissenschaft Nr. 62, 1988, Seite 18 bis 23.

Oftmals wird der Fachmann mit dem Problem hoher Stickstoffgehalte im Einsatzgasstrom konfrontiert. Höhere Stickstoffgehalte treten insbesondere bei der Verwendung von Erdgas oder stickstoffhaltigen Raffineriegasen auf. Der im Einsatzstrom enthaltene Stickstoff macht sich insbesondere bei der Tieftemperaturzerlegung störend bemerkbar.

Zur Lösung der durch den Stickstoff entstehenden Probleme sind verschiedene Möglichkeiten bekannt:

Zunächst kann man in bestimmten Fällen statt der Spaltung eines stickstoffhaltigen gasförmigen Einsatzes einen Öl- oder Kohlevergasungsprozeß einsetzen, bei dem in der Regel geringere Stickstoffgehalte vorliegen. Abgesehen davon, daß man bei dieser Verfahrensführung auf einen anderen Einsatzstoff übergehen muß, weist sie den Nachteil auf, daß es nicht unbedingt das kostengünstigste Verfahren ist. So sind Vergasungsprozesse bei Anlagen mit einer Kohlenmonoxidproduktion von weniger als ca. 5000  $Nm^3/h$  in der Regel zu aufwendig.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Stickstoffgehalt, solange er sich noch innerhalb vertretbarer Grenzen bewegt, einfach im Kohlenmonoxid in Kauf zu nehmen. Diese an sich einfache Verfahrensführung hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die Prozeßführung des Kohlenmonoxid verarbeitenden Verfahrensschrittes schwierig und aufwendig wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den gasförmigen Einsatz vor der Spaltung einer Stickstoffabtrennung zu unterziehen. Diese Lösung erfordert jedoch eine zweite Tieftemperaturzerlegung vor der Spaltung mit den entsprechenden erforderlichen Vorreinigungsschritten. Das Verfahren ist deshalb mit erheblichem zusätzlichem Aufwand verbunden.

Schließlich wäre es noch möglich, das Kohlenmonoxid aus dem Gasstrom statt durch Tieftemperaturzerlegung durch Waschverfahren zu gewinnen. Ein derartiges Verfahren ist z. B. aus dem Bild 6 sowie der dazugehörigen Beschreibung des letztgenannten LINDE-Berichtes bekannt. Bei dieser Prozeßführung wird das im abgekühlten Einsatzgas enthaltene Kohlenmonoxid in einer Methan-Waschkolonne mit tiefkaltem Methan ausgewaschen. Das Kondensat dieser Methan-Waschkolonne wird anschließend einer Wasserstoff-Strippkolonne zugeführt, in der der gelöste Wasserstoff ausgeheizt wird. Das nunmehr Wasserstofffreie, im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Stickstoff bestehende Gemisch wird in einer nachgeschalteten Rektifizierkolonne in eine Stickstoff/Kohlenmonoxid-Fraktion sowie eine schwere Methan-Fraktion aufgetrennt. Letztere wird zumindest teilweise wieder auf Rohgasdruck gepumpt und dient als Waschmittel in der Methan-Waschkolonne. Die entstandene Stickstoff/Kohlenmonoxid-Fraktion wird in einer weiteren Rektifizierkolonne in eine Stickstoff-Fraktion sowie eine Kohlenmonoxid-Produktfraktion aufgetrennt.

Die Integration einer Stickstoff/Kohlenmonoxid-Auftrennung innerhalb eines Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Zerlegungsprozesses ist jedoch mit erheblichen Mehrkosten verbunden. Auch steigt der benötigte Energiebedarf deutlich, während die Kohlenmonoxidausbeute um einige Prozente sinkt. Im Vergleich mit einer ansonsten notwendigen Stickstoff-Abtrennung aus dem Erdgas vor dem Steamreformer stellt diese Lösung dennoch in vielen Fällen die rentablere und einfachere dar, wenn der Stickstoff-Gehalt im Kohlenmonoxidprodukt begrenzt werden muß.

Enthält das Einsatzgas keinen oder nur geringe Mengen an Stickstoff, so vereinfacht sich die Prozeßführung in der Regel erheblich; ein Beispiel hierfür zeigt Bild 7 des bereits mehrfach erwähnten Artikels in dem ein

Kondensationsprozeß mit vorangestellter Druckwechseladsorption beschrieben ist. Hierbei wird das bei einer partiellen Kondensation anfallende Kohlenmonoxid-reiche Kondensat in einer Wasserstoff-Strippkolonne von Wasserstoff und in einer nachgeschalteten Rektifizierkolonne von Methan befreit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom anzugeben, daß zum einen verfahrenstechnisch einfacher und zum anderen billiger als bekannte Verfahren ist.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß

- f) die aus der Wasserstoff-Strippkolonne abgezogene Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion einer ersten Rektifizierkolonne zugeführt wird,
- g) in dieser eine Auftrennung in eine Stickstoff-reiche und eine Kohlenmonoxidreiche, Methan enthaltende Fraktion erfolgt,
- h) die Stickstoff-reiche Fraktion abgezogen wird,
- i) die Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion einer zweiten Rektifizierkolonne zugeführt wird, und
- k) in dieser eine Auftrennung in die hochreine Kohlenmonoxid-Produktfraktion und eine im wesentlichen Methan enthaltende Fraktion erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom kommt ohne die bisher verwendete Methanwäsche aus. Statt dessen wird die im wesentlichen von Wasserstoff befreite Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion zwei nacheinander angeordneten Rektifizierkolonnen zugeführt. Hierbei erfolgt in der ersten der beiden Rektifizierkolonnen die Auftrennung in eine Stickstoff-reiche und eine Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion. Anschließend wird in der zweiten der beiden Rektifizierkolonnen das restliche Methan entfernt und so eine hochreine Kohlenmonoxid-Produktfraktion, die die gewünschte Produktreinheit aufweist, gewonnen.

Während das eingangs beschriebene und in Bild 6 des erwähnten LINDE-Berichts beschriebene Verfahren insgesamt 4 (Rektifizier)Kolonnen aufweist, werden für das erfindungsgemäße Verfahren lediglich 3 (Rektifizier)Kolonnen benötigt. Aus dieser Tatsache resultiert eine Verringerung der Investitionskosten für eine derartige Anlage. Zudem handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um einen verfahrenstechnisch weitaus einfacheren Prozeß.

Das erfindungsgemäße Verfahren weiterbildend wird vorgeschlagen, daß wenigstens ein Teilstrom der Kohlenmonoxid-Produktfraktion nach Verdichtung und kälteleistender Entspannung der für den Prozeß benötigten Kältebereitstellung dient. Alternativ hierzu kann die für den Prozeß benötigte Kältebereitstellung mittels eines geschlossenen (Gemisch)Kältekreislaufs erfolgen. Hierbei eignet sich als Kältemittel für den geschlossenen Kältekreislauf insbesondere Stickstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie weitere Ausgestaltungen davon seien anhand der Fig. 1 bis 3 sowie der Tabellen A bis C näher erläutert.

Hierbei zeigen:

Fig. 1 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, wobei die für den Prozeß benötigte Kältebereitstellung mittels eines Teilstromes der Kohlenmonoxid-Produktfraktion erfolgt.

Fig. 2 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, wobei die für den Prozeß benötigte Kältebereitstellung mittels eines geschlossenen Kältekreislaufs erfolgt.

Fig. 3 Alternatives Verfahren bezüglich des geschlossenen Kältekreislaufs zum Verfahren der Fig. 2.

Bei dem in der Fig. 1 dargestellten Verfahren wird der mit Stickstoff verunreinigte, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltende Gasstrom mittels der Leitungen 1 und 1' durch die Wärmetauscher E1 bzw. E2 geführt. In diesen wird der Gasstrom gegen Verfahrensströme, auf die im folgenden noch näher eingegangen werden soll, abgekühlt, wobei ein Großteil des Kohlenmonoxids, Stickstoffes und Methans kondensiert. Der Gasstrom in Leitung 1 wird, falls nötig, vor der Zuführung in den Tieftemperaturprozeß z. B. in einer Kohlendioxid-Wäsche vorgereinigt und mittels einer Adsorberstation auf im Tieftemperaturprozeß tolerierbare Wasserrestmengen gereinigt. Der aus dem Wärmetauscher E2 austretende, teilweise bereits kondensierte Gasstrom wird mittels Leitung 1" einem Abscheider D zugeführt. Am Kopf des Abscheiders D wird eine erste Wasserstoff-reiche Fraktion abgezogen, im Wärmetauscher E2 gegen den abzukühlenden Einsatzgasstrom angewärmt, mittels Leitung 2 dem Wärmetauscher E1, in dem eine weitere Erwärmung erfolgt, zugeführt und anschließend mittels Leitung 2' aus dem Verfahren abgeführt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die bei der partiellen Kondensation anfallende und mittels der Leitungen 2 und 2' abgezogene erste Wasserstoff-reiche Fraktion einer Nachreinigungsstufe zugeführt werden. Diese Nachreinigung der Wasserstoff-reichen Fraktion kann z. B. mittels Adsorption, insbesondere mittels Druckwechseladsorption, oder mittels einer oder mehrerer, vorzugsweise kaskadenartig angeordneter Membrantrennvorrichtungen erfolgen. Die Kohlenmonoxidausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt ca. 85%. Unter Einbeziehung der Nachreinigung der Wasserstoff-reichen Fraktion, und einer damit verbundenen Rückführung des Membran-Retentats bzw. einer damit verbundenen Rückverdichtung des Spülgases der Druckwechseladsorption, läßt sich die Kohlenmonoxidausbeute bis auf ca. 97% steigern.

Das im Sumpf des Abscheiders D anfallende Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Kondensat wird mittels Leitung 3 einem Entspannungsventil a zugeführt, in diesem entspannt und mittels der

Leitung 3' der Wasserstoff-Strippkolonne T1 im oberen Bereich zugeführt. Am Kopf der Wasserstoff-Strippkolonne T1 wird mittels Leitung 4 eine zweite Wasserstoff-reiche Fraktion abgezogen. Diese wird im Entspannungsventil b entspannt und anschließend mittels Leitung 4' der Heizgasschiene (Leitungen 8, 15, 15' und 15''), auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, zugeführt. Das Kohlenmonoxid-reiche, Stickstoff und Methan enthaltende Sumpfprodukt der Wasserstoff-Strippkolonne T1 wird mittels Leitung 5 abgezogen, im Entspannungsventil d entspannt und anschließend mittels Leitung 7 einer ersten Rektifizierkolonne T2 zugeführt. Zur Erzeugung des in der Wasserstoff-Strippkolonne T1 benötigten Reboilerdampfes wird ein Teilstrom der mittels Leitung 5 aus der Wasserstoff-Strippkolonne T1 abgezogenen Sumpffraktion im Wärmetauscher E2 gegen abzukühlende Verfahrensströme verdampft.

Am Kopf der ersten Rektifizierkolonne T2 wird eine Stickstoff-reiche Fraktion abgezogen, im Entspannungsventil c entspannt und ebenfalls der bereits erwähnten Heizgasschiene beigemischt. Mittels Leitung 9 wird aus der ersten Rektifizierkolonne T2 eine Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Sumpffraktion abgezogen. Ein Teilstrom dieser Fraktion wird mittels Leitung 10 zur Erzeugung des in der Rektifizierkolonne T2 benötigten Reboilerdampfes durch den Wärmetauscher E3, in dem eine Verdampfung gegen abzukühlende Verfahrensströme erfolgt, geführt und anschließend der Rektifizierkolonne T2 im unteren Bereich aufgegeben. Zur Verbesserung der Trenneigenschaften in der Rektifizierkolonne T2 wird im oberen Bereich eine Stickstoff/Kohlenmonoxid-Fraktion mittels Leitung 30 abgezogen, im Wärmetauscher E4 abgekühlt und anschließend mittels Leitung 30' wieder am Kopf der Rektifizierkolonne T2 aufgegeben.

Die bereits erwähnte, mittels Leitung 9 abgezogene Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion wird, nach Abzug des Teiles der zu Gewinnung des Reboilerdampfes benötigt wird, aufgeteilt. Ein Teilstrom wird im Entspannungsventil e entspannt, mittels Leitung 11 dem Wärmetauscher E2 zugeführt und in diesem vollständig verdampft. Anschließend wird der nunmehr vollständig verdampfte Teilstrom mittels der Leitung 11' dem mittleren Bereich einer zweiten Rektifizierkolonne T3 als Zwischenheizung zugeführt. Der zweite Teilstrom wird, im Entspannungsventil f entspannt und anschließend ebenfalls mittels der Leitung 12 der bereits erwähnten zweiten Rektifizierkolonne T3 als Zwischenrücklauf aufgegeben.

Im Sumpf dieser Rektifizierkolonne T3 fällt eine im wesentlichen Methan enthaltende Fraktion an, die mittels Leitung 13 abgezogen, im Entspannungsventil g entspannt und anschließend mittels Leitung 13' der bereits erwähnten Heizgasschiene zugeführt wird. Ein Teilstrom dieser im wesentlichen Methan enthaltenden Fraktion wird zur Erzeugung des notwendigen Reboilerstromes mittels Leitung 14 dem Wärmetauscher E3, in dem die Verdampfung erfolgt, zugeführt und anschließend wieder im unteren Bereich der zweiten Rektifizierkolonne T2 aufgegeben.

Diejenigen Ströme bzw. Fraktionen, die der Heizgasschiene zugeführt werden, werden noch vor dem Wärmetauscher E3 vereinigt. Sie werden dann mittels Leitung 15 dem Wärmetauscher E3, in dem sie ausgewärmt werden, zugeführt, anschließend mittels Leitung 15' dem Wärmetauscher E1, in dem sie auf die gewünschte Abgabetemperatur angewärmt werden, zugeführt und anschließend mittels Leitung 15'' aus dem Prozeß zur weiteren Verwendung, z. B. zur Unterfeuerung eines Steamreformers, aus dem Prozeß abgezogen.

Am Kopf der Rektifizierkolonne T3 wird eine hochreine Kohlenmonoxid-Produktfraktion mittels Leitung 16 abgezogen. Sie wird anschließend, nach Beimischung weiterer Kohlenmonoxidströme mit Produktreinheit, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, über die Leitungen 17 und 18 dem Wärmetauscher E2, in dem eine Anwärmung gegen abzukühlende Verfahrensströme erfolgt, zugeführt. Mittels Leitung 18' wird die Kohlenmonoxid-Produktfraktion dem Wärmetauscher E1, in dem eine weitere Anwärmung auf die gewünschten Abgabetemperatur erfolgt, zugeführt. Daran anschließend wird die erwärmte Kohlenmonoxid-Produktfraktion mittels Leitung 18'' einem ein- oder mehrstufigen Verdichter V zugeführt und mittels Leitung 19 aus dem Prozeß abgegeben.

Zur Kältebereitstellung für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Teilstrom der angewärmten und verdichteten Kohlenmonoxid-Produktfraktion mittels Leitung 20 dem Wärmetauscher E1, in dem dieser Teilstrom gegen anzuwärmende Verfahrensströme abgekühlt wird, zugeführt. Anschließend wird der abgekühlte Kohlenmonoxid-Produktteilstrom mittels Leitung 20' der Turbine T zugeführt und in dieser kälteleistend entspannt. Zur Mengenkorrektur ist parallel zu der Turbine T eine Umgehungsleitung 21, die ein Regelventil x aufweist, vorgesehen. Der in der Turbine T kälteleistend entspannte Kohlenmonoxidstrom wird mittels Leitung 22 aus der Turbine T abgezogen. Nun erfolgt eine Aufteilung des entspannten Kohlenmonoxidstromes, wobei der größere Teil mittels Leitung 23 dem Wärmetauscher E3 zugeführt wird. In diesem wird er gegen die bereits erwähnten Verfahrensströme in den Leitungen 10, 14 und 15 abgekühlt und kondensiert. Anschließend wird dieser Kohlenmonoxidteilstrom mittels Leitung 23 einem weiteren Verzweigungspunkt zugeführt. Ein Teilstrom wird im Entspannungsventil k entspannt und mittels Leitung 24 als Rücklauf im oberen Bereich der Rektifizierkolonne T2 aufgegeben. Der zweite Teilstrom wird mittels Leitung 25 dem Entspannungsventil l zugeführt, in diesem entspannt und anschließend einem Kohlenmonoxidteilstrom, auf den im folgenden näher eingegangen wird, beigemischt.

Der nach der Aufteilung des Kohlenmonoxidstromes in Leitung 22 verbleibende kleinere Teilstrom wird mittels Leitung 27 dem Wärmetauscher E2 zugeführt. In diesem wird er gegen anzuwärmende Verfahrensströme abgekühlt und kondensiert und anschließend mittels Leitung 27' einem Verzweigungspunkt zugeführt. Von diesem Verzweigungspunkt wird ein Teilstrom mittels Leitung 28 und Entspannungsventil h der bereits erwähnten Kohlenmonoxid-Produktleitung 17 bzw. 18 zugeführt. Dieser Teilstrom in Leitung 28 dient der Bereitstellung der benötigten Spitzenkälte im Wärmetauscher E2. Der andere Kohlenmonoxidteilstrom wird im Entspannungsventil e entspannt und anschließend mittels Leitung 29, nach vorheriger Zumischung des Kohlenmonoxidteilstromes mittels Leitung 25, und mittels Leitung 26 dem Wärmetauscher bzw. Kondensator E4 zugeführt. Anschließend wird dieser Kohlenmonoxidstrom mittels Leitung 26' der bereits erwähnten Kohlenmonoxid-Produktfraktion in den Leitungen 16 bzw. 17 beigemischt.

Kohlenmonoxid-Verluste werden lediglich durch die der Heizgasschiene zugeführten Wasserstoff-reichen, Stickstoff-reichen bzw. Methan-reichen Fraktionen, die jeweils geringe Kohlenmonoxid-Gehalte aufweisen, verursacht.

Die Fig. 2 und 3 zeigen, wie bereits erwähnt, das erfindungsgemäße Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, wobei die für den Prozeß benötigte Kältebereitstellung mittels eines geschlossenen Kältekreislaufs erfolgt. Im folgenden soll jedoch nur auf die Unterschiede zu dem anhand der Fig. 1 beschriebenen Verfahren eingegangen werden.

Bei dem in den Fig. 2 und 3 beschriebenen Verfahren wird die am Kopf der Rektifizierkolonne T3 anfallende Kohlenmonoxid-Produktfraktion mittels der Leitungen 40 und 42 abgezogen und dem Wärmetauscher E3 zugeführt. In diesem erfolgt eine Anwärmung gegen abzukühlende Verfahrensströme, wonach die Kohlenmonoxid-Produktfraktion mittels Leitung 42' dem Wärmetauscher E1, in dem eine weitere Anwärmung auf Abgabetemperatur erfolgt, zugeführt und anschließend mittels Leitung 42'' aus dem Verfahren abgezogen wird.

Der Kältebereitstellung dient hierbei ein geschlossener Stickstoff-Kältekreislauf. Es ist selbstverständlich, daß neben der Verwendung von Stickstoff als Kältemittel auch andere Stoffe bzw. Stoffgemische Verwendung finden können. Im Falle des in der Fig. 2 beschriebenen Verfahrens ist die Anordnung des Stickstoff-Kreislaufes im großen und ganzen identisch mit dem Kohlenmonoxid-Kreislauf, wie in der Fig. 1 dargestellt. Nach der Verdichtung (V) und anschließender kälteleistender Entspannung (T) wird der Kältemittelstrom in zwei Teilströme (Leitung 53 bzw. 56) aufgeteilt. Der Kältemittelteilstrom in Leitung 53 wird im Wärmetauscher E3 abgekühlt und kondensiert und anschließend mittels Leitung 53' und Entspannungsventil m mit dem anderen Kältemittelteilstrom vereinigt. Dieser wird zunächst mittels Leitung 56 dem Wärmetauscher E2 zugeführt und in diesem gegen anzuwärmende Verfahrensströme abgekühlt und kondensiert. Anschließend wird er mittels Leitung 56' einem Verzweigungspunkt zugeführt, von dem ein erster Teilstrom mittels Leitung 57 einem Entspannungsventil h zugeführt wird. Dieser Teilstrom dient der Bereitstellung der benötigten Spitzenkälte im Wärmetauscher E2. Der zweite Teilstrom wird mittels Leitung 58 dem Entspannungsventil i zugeführt, in diesem entspannt und anschließend nach der bereits erwähnten Beimischung des anderen Teilstromes aus der Leitung 53', mittels Leitung 54 dem Wärmetauscher bzw. dem Kondensator E4 zugeführt. In diesem dient er der Kältebereitstellung für die Verfahrensströme in den Leitungen 41 und 59 auf die im folgenden noch eingegangen wird. Anschließend wird der Kältemittelstrom über die Leitungen 54' und 55 dem Wärmetauscher E2 zugeführt und in diesem angewärmt. Mittels Leitung 55' wird er anschließend dem Wärmetauscher E1, in dem eine weitere Erwärmung stattfindet, zugeführt und daran anschließend mittels Leitung 55'' dem Verdichtereingang V zugeführt. Im Wärmetauscher bzw. Kondensator E4 werden die für die Rektifizierkolonnen T2 und T3 benötigten Rückläufe (Leitung 41, 41' sowie Entspannungsventil p und Leitungen 59 und 59') erzeugt.

Fig. 3 zeigt eine Variante der in der Fig. 2 beschriebenen Kältemittelführung. Hierbei erfolgt die Aufteilung des Kältemittelstromes nicht mehr erst nach der kälteleistenden Entspannung in der Entspannungsturbine T, sondern es wird bereits vor der Turbine T ein Teilstrom des Kältemittels mittels Leitung 60 dem Wärmetauscher E2 zugeführt. In diesem wird dieser Kältemittelteilstrom abgekühlt und kondensiert und anschließend mittels Leitung 60' dem bereits beschriebenen Verzweigungspunkt vor den beiden Entspannungsventilen h und i zugeführt.

Generell ist zu sagen, daß die Kältebereitstellung mittels eines Teilstromes der Kohlenmonoxid-Produktfraktion — wie in Fig. 1 dargestellt — den Nachteil aufweist, daß der Kohlenmonoxid-Verdichter V vergleichsweise teuer wird. Dafür kann jedoch die Kohlenmonoxid-Produktfraktion unter Druck abgegeben werden. Bei der Verwendung eines geschlossenen Kältekreislaufs insbesondere eines Stickstoff-Kältekreislaufs kann ein wesentlich kostengünstiger Verdichter V verwendet werden. Nachteilig bei dieser Verfahrensführung ist jedoch, daß die Kohlenmonoxid-Produktfraktion in diesem Falle nahezu drucklos anfällt. Um diesen Nachteil zu vermeiden, kann, wie in der Fig. 3 dargestellt, die Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Sumpffraktion aus der Rektifizierkolonne T2 auf einen höheren Druck gepumpt werden, so daß die Rektifizierkolonne T3 bei einem höheren Druck betrieben und die am Kopf der Rektifizierkolonne T3 abgezogene Kohlenmonoxid-Produktfraktion bei höherem Druck abgegeben werden kann. Da in diesem Falle der Teilstrom der Kohlenmonoxid-reichen, Methan enthaltenden Sumpffraktion, der über das Entspannungsventil e entspannt wird, bei einem höheren Druck verdampft werden muß, ist auch ein höherer Kältekreislaufdruck notwendig. Dies bedeutet, daß der Verdichter V einen höheren Austrittsdruck erzielen muß und derjenige Kältemittelteilstrom, der für die Kältebereitstellung im Wärmetauscher E2 benötigt wird, nicht am Ausgang der Entspannungsturbine T abgezogen werden sollte — wie dies in der Fig. 2 gezeigt ist — sondern bereits vor der Entspannungsturbine T.

Nachfolgend seien anhand der drei Tabellen 1 bis 3 die Stoffzusammensetzungen sowie weitere Parameter, wie z. B. Druck, Temperatur, etc., einiger ausgewählter Leitungen bzw. Verfahrensströme angeführt:

Tabelle 1

	Leitung 1	Leitung 2'	Leitung 3	Leitung 4	Leitung 5	Leitung 8	Leitung 9
H <sub>2</sub> [Mol-%]	47,5	87,4	4,0	70,4	0,0	1,8	0,0
N <sub>2</sub> [Mol-%]	0,2	0,0	0,3	0,2	0,3	53,3	0,0
CO [Mol-%]	51,5	12,5	94,0	29,4	97,9	45,0	98,2
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	0,8	0,0	1,0	0,0	1,7	0,0	1,8
T [°C]	11,0	36,0	-186,5	-186,7	-170,8	-185,8	-182
p [bar]	20,4	19,9	20,1	6,3	6,4	2,4	2,6
Menge [kmol/h]	325,6	169,7	155,9	8,9	147,1	0,8	146,2
	Leitung 11'	Leitung 12	Leitung 13	Leitung 15"	Leitung 16	Leitung 18	Leitung 19
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	45,7	0,0	0,0	0,0
N <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	3,4	0,0	0,0	0,0
CO [Mol-%]	98,2	98,2	37,0	32,5	99,9	99,9	99,9
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	1,8	1,8	63,0	18,4	0,0	0,0	0,0
T [°C]	-179,9	-187,2	-179,1	36	-187,6	187,6	40,0
p [bar]	1,7	1,6	1,7	1,6	1,6	1,6	4,3
Menge [kmol/h]	138,2	8,0	4,0	13,7	156,5	428	142,2
	Leitung 23	Leitung 27	Leitung 24	Leitung 25	Leitung 28	Leitung 29	Leitung 26'
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO [Mol-%]	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
T [°C]	-159,3	-159,3	-187,6	-182,0	-187,2	187,0	-187,5
p [bar]	3,1	3,1	1,6	3,0	2,9	2,9	1,6
Menge [kmol/h]	222,8	63,0	14,3	208,5	13,6	49,4	257,9
	Leitung 30'						
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0						
N <sub>2</sub> [Mol-%]	44,1						
CO [Mol-%]	55,9						
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	0,0						
T [°C]	-185,8						
p [bar]	2,4						
Menge [kmol/h]	261,0						

Tabelle 2

	Leitung 40	Leitung 41'	Leitung 42'	Leitung 50	Leitung 53	Leitung 56
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0
CO [Mol-%]	99,9	99,9	99,9	0,0	0,0	0,0
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
T [°C]	-186,4	-186,4	16,9	40,0	-159,3	-159,3
p [bar]	1,8	1,8	1,4	6,8	4,9	4,9
Menge [kmol/h]	156,5	14,3	142,2	327,9	264,9	63,0
	Leitung 54'	Leitung 55'				
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0				
N <sub>2</sub> [Mol-%]	100,0	100,0				
CO [Mol-%]	0,0	0,0				
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	0,0	0,0				
T [°C]	-187,6	-165,2				
p [bar]	2,4	2,3				
Menge [kmol/h]	307,1	327,9				

Tabelle 3

	Leitung 9	Leitung 9'	Leitung 11'	Leitung 12	Leitung 13	Leitung 40	Leitung 42"
H <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N <sub>2</sub> [Mol-%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO [Mol-%]	98,2	98,2	98,2	98,2	37,0	99,9	99,9
CH <sub>4</sub> [Mol-%]	1,7	1,7	1,7	1,7	63,0	0,0	0,0
T [°C]	-182,0	-181,9	-172,5	-181,9	-169,6	-179,7	17,8
p [bar]	2,6	3,6	3,4	3,3	3,4	3,3	2,9
Menge [kmol/h]	146,2	146,2	141,4	4,8	4,0	164,1	142,2

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Gewinnen von Kohlenmonoxid aus einem mit Stickstoff verunreinigten, im wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan enthaltenden Gasstrom, bei dem
  - a) der Gasstrom abgekühlt und partiell kondensiert wird,
  - b) die bei der partiellen Kondensation anfallende erste Wasserstoff-reiche Fraktion abgezogen wird,
  - c) das bei der partiellen Kondensation anfallende Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Kondensat einer Wasserstoff-Strippkolonne zugeführt wird,
  - d) in dieser eine Auftrennung in eine zweite Wasserstoff-reiche und eine weitere Kohlenmonoxid-reiche Fraktion erfolgt, und
  - e) diese Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion bei tiefer Temperatur in eine hoch reine Kohlenmonoxidfraktion und eine im wesentlichen Methan und Stickstoff enthaltende Fraktion aufgetrennt wird,
 dadurch gekennzeichnet, daß
  - f) die aus der Wasserstoff-Strippkolonne abgezogene Kohlenmonoxid-reiche, Methan und Stickstoff

enthaltende Fraktion einer ersten Rektifizierkolonne zugeführt wird,

g) in dieser eine Auftrennung in eine Stickstoff-reiche und eine Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion erfolgt,

h) die Stickstoff-reiche Fraktion abgezogen wird,

i) die Kohlenmonoxid-reiche, Methan enthaltende Fraktion einer zweiten Rektifizierkolonne zugeführt wird, und

k) in dieser eine Auftrennung in die hochreine Kohlenmonoxid-Produktfraktion und eine im wesentlichen Methan enthaltende Fraktion erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teilstrom der Kohlenmonoxid-Produktfraktion nach Verdichtung und kälteleistender Entspannung der für den Prozeß benötigten Kältebereitstellung dient.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die für den Prozeß benötigte Kältebereitstellung mittels eines geschlossenen (Gemisch)Kältekreislaufs erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kältemittel für den geschlossenen Kältekreislauf Stickstoff verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der partiellen Kondensation anfallende erste Wasserstoff-reiche Fraktion einer Nachreinigungsstufe zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachreinigung der Wasserstoff-reichen Fraktion mittels Adsorption, insbesondere mittels Druckwechseladsorption oder mittels einer oder mehrerer, vorzugsweise kaskadenartig angeordneter Membrantrennvorrichtungen erfolgt.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---



**THIS FILE IS FOR (USPTO)**

**- Leerseite -**

FIG. 1





